

Análisis del Ciclo de Vida de químicos base (Compuestos fenólicos, disolventes y precursores de plásticos) procedentes de fuentes fósiles y escenarios de la biomasa

PROYECTO FIN DE CARRERA INGENIERÍA INDUSTRIAL (TECNOLOGÍAS ENERGÉTICAS)

MARTIN GALLARDO*

ABSTRACTO

Uno de los retos de nuestro tiempo es la sustitución de la existente economía basada en los recursos fósiles por una economía “verde” en el marco del desarrollo de una sociedad sostenible. La biomasa, especialmente la lignocelulosa, es una prometedora solución para la sustitución de combustibles, energía, químicos y materiales de procedencia fósil en la llamada “Biorefinería”. La producción de químicos a partir de la biomasa es teóricamente más eficiente en términos de balance de masa y carbón, y parece una alternativa interesante para proveer de un camino renovable a los ampliamente demandados petroquímicos de base como fenoles, disolventes (acetona), precursores de plástico suave (polietileno) y precursores de plástico duro (polipropileno).

En este informe, el impacto ambiental asociado a la producción de químicos (Compuestos fenólicos, acetona, Ácido PoliHidroxibutírico y Ácido Poliláctico) procedente de escenarios de biomasa lignocelulosa (Álamo y Eucalipto) son evaluados y comparados con los petroquímicos equivalentes. El Análisis de Ciclo de Vida es utilizado como herramienta, así como el último indicador de potencial de calentamiento global que tiene en cuenta el efecto asociado a la rotación del cultivo y al ciclo de vida son utilizados a lo largo de este estudio.

La producción de químicos a partir de la biomasa podría contribuir a posibles reducciones de entre el 37% y 48% en las emisiones de gases de efecto invernadero a lo largo de todo el ciclo de vida. Una reducción de hasta el 80% en recursos fósiles es también posible mientras que los indicadores de toxicidad en ecosistemas presentan valores mucho menores en el caso de los químicos a partir de la biomasa. El ácido PoliHidroxibutírico se sitúa como el químico más respetuoso con el medio ambiente, así como los compuestos fenólicos los que menos. Pero también hay varias desventajas; producir químicos a partir de la biomasa podría incrementar los niveles de Eutrofización y Acidificación del suelo, y también valores de Toxicidad Humana, Formación de Oxidantes Fotoquímicos y Materia en Partículas. Importante recalcar que el consumo de agua es un tema fundamental, siendo éste sustancialmente mayor para químicos a partir de la biomasa, incluso cuando no se practique irrigación. Disminuciones en irrigación y uso de fertilizantes, nuevas soluciones para el tratamiento y reciclado de residuos como cenizas y yeso, incremento de los rendimientos y del nivel de producción, eficiencia energética y energías renovables, podrían llevar la producción de químicos a partir de la biomasa a un punto donde sean radicalmente mejores desde el punto de vista ambiental si todos los agentes implicados (Agricultura e Industria, Instituciones de investigación, responsables políticos y consumidores finales) aceptan su parte de la responsabilidad.

1 INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN

La *Sostenibilidad Medioambiental* ha sido definida como uno de los Objetivos del Milenio por las Naciones Unidas (U.N., 2005). Desde el punto de vista medioambiental, causas antropogénicas, como la combustión de combustibles derivados de recursos fósiles, están modificando el ciclo del carbono una vez que estamos emitiendo rápidamente CO₂ a la atmósfera usando como fuente carbonos secuestrados cientos de millones de años atrás; por lo cual, algunas consecuencias inesperadas a escala planetaria pueden derivarse de tales efectos. Esto es llamado “Cambio climático antropogénico”

y es ampliamente aceptado por la comunidad científica y la mayoría de los países y organizaciones en el mundo e implica un cambio en las políticas de aquellos países que aceptaron el Protocolo de Kyoto (Kyoto Protocol, 1997). Uno de los enfoques más prometedores para el logro de la Sostenibilidad Medioambiental es el concepto de la “Economía verde”, la cual “*mejorar el bienestar del ser humano y la equidad social, a la vez que reduce significativamente los riesgos ambientales y las escaseces ecológicas.*” (UNEP Green Economy Report, 2011). Una de los más útiles recursos para mitigar el cambio climático es el uso de la biomasa, dado que es un medio efectivo para producir combustibles, energía (calor y electricidad) y materiales (desde elementos basados en madera hasta químicos a partir de la biomasa) disminuyendo las emisiones de CO₂ (Cherubini, 2010). Podríamos definir biomasa como abreviación de toda materia orgánica de origen reciente (luego, no fósil), que se

* Autor correspondiente. Tel.: + 47 94260143. E-mail address:

martigal@stud.ntnu.no (M. Gallardo).

Supervisores: Anders H. Strømman and Francesco Cherubini. Industrial Ecology. Department of Energy and Process Engineering. Norwegian University of Science and Technology, (NTNU), NO-7491 Trondheim, Norway
Ingeniería Industrial. Universidad Carlos III de Madrid (UC3M).
14th June 2011

deriva de animales, plantas, hongos y bacterias como consecuencia de los procesos fotosintéticos. En las directivas de la Unión Europea la biomasa debería jugar un papel importante en el futuro como parte de la solución para un escenario sin combustibles ni materiales de procedencia fósil, dado que la biomasa es abundante, y, si bien gestionada, renovable. (UE Biomass Action Plan, 2005). Este enfoque para sustituir el gas y el petróleo es llamado “Biorefinería” (Cherubini, 2010; Demirbas, 2010; Kamm et al, 2006).

1.1 El concepto de biorefinería

Aunque los recursos para la biorefinería pueden proceder de diferentes tipos de biomasa, en los últimos años se ha incidido en el potencial de la lignocelulosa (compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina) como recurso para la biorefinería (Cherubini, 2010; FitzPatrick et al, 2010 Hamelinck, 2005; Kamm et al, 2006; Michels, 2010). Estudios detallados sobre cultivos, residuos forestales, cultivos y especies forestales anuales o de corto periodo de rotación y producción de álamo y eucalipto así como sus implicaciones medioambientales han sido realizados con la intención de proveer lignocelulosa para la producción de combustibles y procesos de cogeneración (Cherubini, 2010; Da Costa Sousa, 2009; Guest et al, 2010; Karacic, 2005; González-García, S. et al., 2009).

La producción de químicos derivados de la lignocelulosa (Compuestos fenólicos, acetona, Ácido PoliHidroxiButírico y Ácido Poliláctico) que son capaces de sustituir a los petroquímicos (Fenoles, Acetona, Polietileno y Polipropileno) es uno de los posibles escenarios para una biorefinería orientada a la producción de químicos a medio plazo. En este marco, se ha señalado que esta biorefinería orientada a la producción de químicos a partir de la biomasa presenta la más alta eficiencia en términos de balance de carbón y masa. (Cherubini, F. and A. H. Stromman (2010) y es así mismo interesante desde el punto de vista energéticos si podemos obtener también biocombustibles (principalmente aceite pirolítico y carbón vegetal) de los residuos en planta que puedan ser usados para cubrir, al menos en parte, nuestro consumo energético. Distintos químicos comunes de la biomasa han sido identificados en los últimos años (Haveren et al, 2008; Marshall and Alaimo, 2010; U.S PNNL/NREL, 2004).

También se ha investigado sobre el ciclo de vida de la biorefinería orientada a la producción de químicos a partir de la biomasa (Cherubini and Jungmeier, 2009), incluso fuera del concepto de biorefinería se han realizados otros estudio medioambientales sobre fermentación de azúcares en bioplásticos como el Ácido PoliHidroxiButírico

(Harding et al, 2007) y Ácido Poliláctico (Dornburg, 2006; Groot and Borén, 2010; Vink et al, 2003, Vink et al, 2010). Pero aún dichos estudios están enfocados en el consumo energético y la reducción de las emisiones de CO₂, algunos de ellos contando el CO₂ secuestrado en el suelo como punto de partida, lo que puede llevar a posibles malinterpretaciones en el reparto de los impactos.

Esta falta de un estudio completo del ciclo de vida de la biorefinería orientada a la producción de químicos a partir de la biomasa para sustituir los más importantes petroquímicos parecía un estudio relevante e interesante al mismo tiempo para desarrollar esta tesis. El tema, relacionado con el potencial de la lignocelulosa y el concepto de biorefinería, satisfago el interés del Departamento de Ecología Industrial en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Noruega (NTNU), donde esta tesis fue enteramente desarrollada.

1.2 Selección de químicos a partir de la biomasa

Los recursos derivados del petróleo son esenciales para la sociedad en la que vivimos. Cada día 84 millones de barriles de petróleo son consumidos (IEA, 2007), de los cuales el 7.8% son convertidos en petroquímicos. (OECD/IEA, 2005). El puerto de Rotterdam es responsable de entre el 4% y 5% de la producción global de petroquímicos base (Haveren et al, 2007). Usando sus datos, podemos estimar una producción anual de petroquímicos en torno a 300 millones de toneladas cada año. De ellos, el benceno, el propileno y el etileno son masivamente utilizados como plataforma para productos de nuestra vida diaria (APPE). En total, la producción de benceno, propileno y etileno se sitúa en torno a 250 millones de toneladas al año (la mayor parte de la producción mundial), cifra que va en aumento. Las posibilidades como precursores son múltiples y bien conocidas, como por ejemplo, en la producción de fenoles, polietileno de alta densidad (HDPE) y polipropileno respectivamente, que son muy interesantes y demandados petroquímicos. Hemos añadido acetona a nuestro estudio principalmente por dos razones, su importancia como solvente en múltiples procesos de la industria y el hecho de que es coproducida en el proceso cumeno-fenol.

Llegados a este punto, lo que deseamos es un producto con cualidades similares a los seleccionados, pero procedentes de recursos renovables y que puedan presentar una ventaja medioambiental. Hay dos maneras para producir químicos equivalentes a los derivados de recursos fósiles: Llegar a la idéntica estructura química o encontrar un químico que pueda realizar las mismas tareas. En nuestro caso, la acetona vía bioetanol es un

claro ejemplo de la primera estrategia, pues la fermentación de etanol, incluso de lignocelulosa, es un proceso afianzado (Lynd, 1996; Olsson, 1994; Stenberg, 1999). Existe aún interés e investigación en desarrollado procesos más eficientes para la segunda generación de bioetanol (Hamelinck et al, 2004; Pfromm, P.H, 2008; Wingren, 2008; Zhu and Pan, 2010). Además, un nuevo proceso catalítico para producir acetona de bioetanol ha sido patentado recientemente (Masuda et al, 2011). Ácido PoliHidroxiButírico y Ácido Poliláctico son, en cambio, ejemplos de la segunda estrategia. *“El Ácido Poliláctico es un prometedor sustituto del plástico. El Ácido Polyláctico es un polímero renovable y biodegradable con mucho potencial como material de partida en empaquetado de comida debido a sus propiedades mecánicas. Su fortaleza hacen posible su producción en forma de fibras, film o rodillos que son completamente biodegradables (Ácido Láctico y CO₂) y compostables, pudiéndose degradar entre 45 y 60 días”* (Kamm et al, 2006). Ser renovable y capaz de producirse en diferentes formas lo hacen atractivo, así como sus interesantes propiedades termo-mecánicas (Madhavan Nampoothiri et al, 2010). Por otra parte, la producción de Ácido Poliláctico es costosa e intensiva desde el punto de vista energético. Es producido desde maíz por la empresa Nature Works (United States) y desde azúcar de caña por Purac (Europe/Malaysia). PHB (Ácido PoliHidroxiButírico) es un polímero biodegradable (vía compost) perteneciente a la familia de los PoliHidroxiAlcanoates (PHA). PHB, y especialmente P3HB, parecen presentar similares características a las del polietileno (Kamm et al, 2006). Con una eficiencia teórica del 75% y un rendimiento en fermentación cercano al 98%, PHB es una alternativa biodegradable y renovable a los plásticos petroquímicos (European Bioplastics organization), y su principal ventaja es la de ser capaz de ser fermentado desde (Ramsay et al, 1995; Lopes et al, 2009) hemicelulosas, siendo este ruta bastante beneficiosa, pero mostrando menor estabilidad termal y fragilidad excesiva durante el almacenamiento (Huey, C.S., 2006). Ya está disponible comercialmente producido de caña de azúcar (Biocycle, Brazil). Los compuestos fenólicos están entre las dos estrategias mostradas, ya que el tipo fenol, está presente en los compuestos fenólicos y aún tienen mucho potencial como su sustituto (Kamm et al. 2006). Existen diferentes métodos (Effendi et al, 2008), pero la pirólisis de la lignina en aceite pirolítico (Basu, 2010; Gayubo et al, 2010) antes de la extracción de fenoles parece ser un enfoque adecuado (Brehmer et al, 2009; Cherubini and Ulgiati, 2010; Ekerdt, J. G., 2010; Pakdel et al, 1992; Pandey, M. P., & Kim, C. S., 2011; Pinto, P.C.R. & Borges, E.A., 2011). Algunas de las ventajas que presenta la producción de compuestos fenólicos es el incremento de la eficiencia de

la biorefinería en términos de balance de masa y carbón y posibles ventajas medioambientales (González-García, 2010), aunque presente bajos rendimientos (Pandey and Kim, 2011).

Teniendo en cuenta que éstos sustitutos pueden desempeñar las mismas funciones que sus químicos de referencia, incluso a veces superar en comportamiento, podemos concluir que la selección propuesta es un enfoque razonable para la sustitución de petroquímicos en una biorefinería orientada a producción de químicos a partir de la biomasa a medio plazo.

2 METODOLOGÍA

2.1 LCA Metodología

“Análisis del Ciclo de Vida es una técnica [...] que aúna el elaborar un inventario de entradas y salidas relevantes con la interpretación de los resultados de sus fases y los impactos relacionados con los objetivos del estudio” (International Organization for Standardization). De acuerdo con las normas de gestión ambiental, se puede resumir como una herramienta para evaluar los impactos ambientales de los sistemas de productos y servicios, contabilizar las emisiones y los usos de los recursos empleados durante la producción, distribución, utilización y eliminación de un producto (Hertwich, E.G, 2005). La revisión de Rebitzer y coautores sobre Análisis del Ciclo de Vida (ACV) es una explicación sólida y extendida sobre dicho método y las pautas marcadas por la normativa de calidad ambiental ISO 14:000 series (Rebitzer, G. et al., 2004). La importancia del análisis del ciclo de vida radica en obtener una perspectiva holística de los aspectos ambientales asociados con un servicio o producto derivado de un sistema (Strømman, 2008). El entender las interrelaciones existentes a lo largo de todo el ciclo de vida hace del Análisis del Ciclo de Vida una herramienta sólida y relevante que nos permite transcribir sus consecuencias de manera más clara para los responsables políticos y líderes de la industria (European Commission 6th Environmental Action Programme, 2001; European Topic centre on sustainable consumption and Production; Finzbeiner, 2006).

2.2 Objetivo y parámetros del estudio

El objetivo de este estudio es conocer más a fondo el efecto medioambiental de la sustitución de petroquímicos por químicos a partir de la biomasa de lignocelulosa con el fin de proporcionar una mejor comprensión de los procesos involucrados, sus impactos y las posibles mejoras que se pueden conseguir.

La unidad funcional es “1 unidad de productos químicos básicos compuesta por:

- 1 kilogramo de fenoles (Fenoles o Compuesto Fenólicos).
- 1 kilogramo de disolvente (Acetona).
- 1 kilogramo de precursor de plástico suave (Polietileno o PHB).
- 1 kilogramo de precursor de plástico duro (Polipropileno o PLA)”.

El ciclo del carbono sigue las indicaciones del nuevo indicador para el efecto invernadero debido a emisiones procedentes de la biomasa (Cherubini et al., 2011). Para la Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (LCIA), el método ReCiPe (Perspectiva jerárquica) fue elegido como método de evaluación de impactos, seleccionando diez categorías que resultaron relevantes para mostrar la unidad funcional. El software utilizado fue LCA GUI Software desarrollado íntegramente en el departamento de Ecología Industrial de la NTNU (Norwegian University of Science and Technology). Cuando fue posible, el inventario del ciclo de vida incluye datos relevantes y consistentes de empresas petroquímicas, en caso contrario las fuentes utilizadas son la Base de Datos de EcoInvent (EcoInvent), libros y artículos científicos contrastados. Una asignación exergética es realizada para la planta del proceso cumeno-fenol, y una asignación energética para la energía disponible en los cauces residuales. Sin otras asignaciones específicas ni criterios explícitos de corte. Toda la información obtenida es procesada e incluida. Los resultados son comparados con los de la Base de datos EcoInvent y otras fuentes bibliográficas.

2.3 Límites del sistema y localización

- “Well to Gate” (Del Pozo al Producto) para petroquímicos. Unidad de salida: 1 kg de fenoles, 0.63kg de acetona, 1 kg Polietileno and 1 kg Polipropileno
- “Field to Gate” (Del Campo al Producto) para escenarios de la biomasa.

Unidad de entrada: 1 kg biomasa lignocelulosa seca (Álamo o Eucalipto).

No se incluye ningún escenario final en el que los productos derivados de éstos químicos son depositados, tratados, incinerados o reciclados debido al amplio rango de posibilidades que los afectan y la cantidad de suposiciones que implican. Sin embargo, la perspectiva del ciclo de carbono es incluida de manera que podemos medir las emisiones de dióxido de carbono a lo largo de todo el ciclo de vida, desde que se planta la semilla hasta que una vez replantado el árbol todo el carbón se supone secuestrado de nuevo en los años del periodo de rotación del cultivo.

En cuanto a localización, España fue considerada un escenario representativo para la sustitución de petroquímicos. España, como importador intensivo de crudo para su economía, es altamente dependiente de recursos fósiles. Sin embargo, la agricultura española ha sido tradicionalmente un sector importante de la economía y el volumen de residuo agrícola de diferentes cultivos y terreno foresta brindan una magnífica oportunidad para el desarrollo de químicos procedentes de lignocelulosa.

2.4 Indicador de efecto invernadero por combustión de la biomasa

El enfoque “Cradle to Gate” (desde los recursos hasta la salida de los productos) parecía ser desigual para comparar ambos escenarios, siendo más favorable a los petroquímicos dado que la mayoría de los carbonos en el petróleo siguen presentes en los productos debido al alto rendimiento de los procesos de destilación y petroquímicos. Esto significaba que estábamos teniendo en cuenta la mayor parte del carbono para químicos a partir de la biomasa durante la producción y pero sólo una parte se degradaban en la producción de petroquímicos. Pero también obviábamos el efecto invernadero de las emisiones de CO₂ de origen biogénico debido al periodo de rotación del cultivo. Era importante comparar el ciclo completo del carbono sin comprometer los límites de nuestro sistema por las razones mencionadas anteriormente. Usaremos un método que evalúa este efecto de gas invernadero por las emisiones de CO₂ de origen biogénico (Cherubini et al., 2011), considerando que la oxidación de todo el carbono, sea biogénico o no, tiene lugar en el plazo de un año desde la extracción de crudo o la recolección de la biomasa.

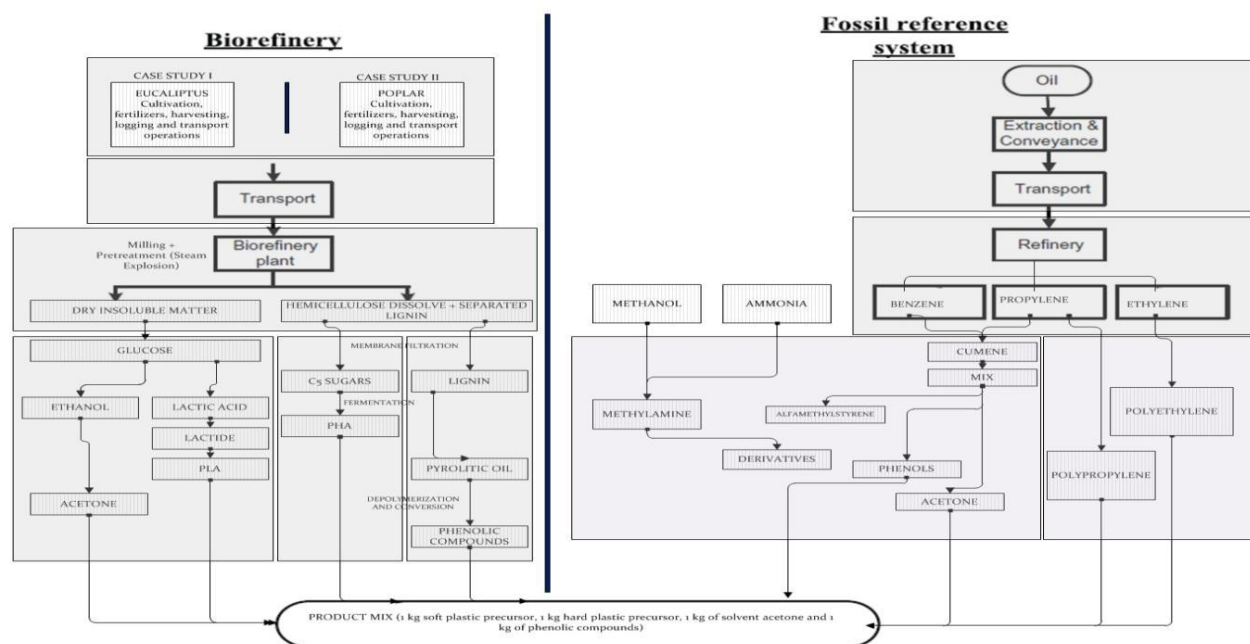


Figura 1: Esquemas de flujos para ambos escenarios principales

3 CICLO DE VIDA

3.1 INVENTARIO DEL CICLO DE VIDA

3.1.1 Escenarios de la biomasa

Para nuestros escenarios dos diferentes fuentes de lignocelulosa fueron analizados: Álamo (44.70 % Celulosa, 18.55 % Hemicelulosa, 26.44 % Lignina, resto formado por cenizas, derivados y otros componentes) y Eucalipto (49.5% Celulosa, 27.71 % Hemicelulosa, 13.07% Lignina, resto formado por ceniza, derivados y otros componentes). Asumimos un valor calorífico similar al del representativo de maderas blandas para ambas fuentes, 19.3MJ/kg (Cherubini and Strømman, 2010). Se toma un valor de referencia de un 1% de la biomasa seca de entrada es convertido en ceniza tras la combustión y mandado a vertedero de residuos urbanos (Guest, 2010). En nuestro caso es asumido que estas cenizas son filtradas del hidrolizado tras el pretratamiento químico; por tanto rectificamos este valor para nuestro caso, siendo 0.9 %. Datos sobre uso de energía, herbicidas, fertilizantes, operación y emisiones para 1 kg lignocelulosa seca fueron tomados de literatura científica (Anon, 2003; Delucchi and Lipman 2003; Fan, J. et al., 2011; IPCC, 2006; Gonzalez-Garcia, S. et al., 2009) y pueden ser encontrados en el documento completo. La energía necesaria para el álamo es menor que para otros cultivos irrigados como el maíz, que pudieran competir en el mismo espacio geográfico mediterráneo (Sevigne, E. et al., 2011); por tanto, consideraremos la población de álamo puede ser sostenida sin más agua que la recibida por la precipitación anual. La energía total de entrada en

esta fase es de alrededor de 1MJ por kilogramo de lignocelulosa seca para Eucalipto (González-García, S. et al., 2009; Miranda, I., 2001). Madera como recurso biótico fue incluido y la ocupación de bosque intensiva fue calculada mediante la densidad y la productividad anual (11.3 m³/ha) del Eucalipto, valores así mismo aplicados para el Álamo.

El transporte de lignocelulosa desde la reserva regional hasta la biorefinería fue modelado como “Servicio de transporte. Camiones de gran carga. 28tn Camión” de la Base de datos de EcoInvent con un valor de 0.130 tkm (toneladas por kilómetro), que es 1 kg transportado 65 km ida y vuelta (130km) por el camión, consistente con otros estudios (EcoInvent. Biomass Report). Para el pretratamiento, reducción mecánica del tamaño de las astillas y tratamiento químico (Explosión de vapor) son utilizados dado que es uno de los métodos más empleados en la industria, habiéndose empleado para diferentes tipos de lignocelulosa (Da Costa Sousa, 2009; Zhu, J.Y. and Pan, X.J., 2010). Opera con “Abeto 2-10mm astilla de madera. 5 minutos a 215°C, SO₂=3% en dos pasos: Paso I 2 minutos a 190°C; SO₂=3% y Paso II 5 min a 210°C SO₂=0%. L/W” (Zhu, J.Y. & Pan, X.J., 2010). Entonces la presión es liberada de forma explosiva. La relación líquido-sólido es 1, lo que significa que necesitamos 3% de dióxido de azufre en la parte líquida, equivalente a la parte sólida. No hay recuperación del ácido (dióxido de azufre), pero los productos químicos alcalinos necesarios para la neutralización del hidrolizado fueron descartados (Da Costa Sousa et al, 2009), lo cual podría dar como consecuencia emisiones menores en la fase del pretratamiento. El consumo de energía por kilogramos de

lignocelulosa seca es 1.79 MJ calor y 0.18 MJ eléctricos, los cuales incluyen astillado a la magnitud necesaria (Zhu, J.Y. & Pan, X.J., 2010). Podemos comparar nuestro estudio con el de bioetanol de la madera utilizado por EcoInvent. Su valores de consumo de energía por tonelada de madera seca en el pretratamiento son 13.5 kWh y 987 MJ de calor (EcoInvent. Bioenergy Summary Report), lo cual es 0.0486MJ eléctricos (27% de nuestro valor) y 0.987MJ de calor (54.9% de nuestro valor). La filtración por membrana es capaz de separar las hemicelulosa (compuestas principalmente por xilosa) (Knutsen and Davis, 2004; Persson, T. et al., 2010). La fracción seca puede ser lavada y separada en lignina y celulosa. Parte de esta celulosa, aproximadamente el 10 por ciento, debe ser recogida para el cultivo de bacteria antes de la fermentación, mientras que el otro 90 por ciento de dirige hacia un proceso sacarificación para ser convertida en glucosa, aunque esto es llevado a cabo en un proceso simultáneo de sacarificación y fermentación (SSF) (Kamm et al, 2006). La celulosa obtenida es separada en dos flujos iguales, uno para la fermentación de Ácido PolyLáctico y otro para la fermentación del bioetanol que será convertido posteriormente en acetona.

Para la producción de compuestos fenólicos se ha estimado que se puede obtener 75 por ciento de aceite pirolítico de la lignina. Este aceite es una mezcla de diferentes compuestos químicos con un porcentaje de compuesto fenólicos en torno al 32.3% de media, los cuales pueden ser extraídos con una eficiencia del 50% por ciento (Cherubini, F. & Jungmeier, G., 2009). La energía necesaria para dicha conversión ha sido presentada por Brehner and coauthors (Brehner et al, 2009). Tuvimos que convertir sus valores a nuestro sistema debido al hecho de que su tasa de conversión era del 18.5 por ciento, mientras que aquí se usaba 12.18 por ciento, y ellos referían las necesidades a la unidad de entrada y no a la de la salida. Los datos sólo incluyen el rendimiento y el consumo energético, siendo éste 16.22 MJ de calor y 0.59 MJ eléctricos por kg de fenoles. El capital u otros materiales como el equipamiento para la pirólisis no están presentes en este caso. Para ser consistentes con el balance de masa, se asumen que no hay residuos en el proceso (el aceite pirolítico sobrante, el carbón vegetal y el gas de la pirólisis son valorizados energéticamente).

Para la producción de acetona necesitamos bioetanol con pureza de al menos 96%. También Brehner y coautores proponen valores para la fermentación del etanol, dando las eficiencias de conversión de azúcares de cinco (xilosa) y seis carbonos (glucosa) para sistemas estándar y recientes y el consumo energético de tales sistemas

(Brehner et al, 2009). Utilizando dichos valores para acomodarlos a nuestro sistema, donde los azúcares (glucosa) son fermentados en etanol (52%) y dióxido de carbono (48%) con un rendimiento del 85 por ciento y un consumo energético de 11.74 MJ de calor y 1.04 MJ eléctricos. No se consideraron aguas residuales, sólo agua y dióxido de carbono como residuos. En el estudio citado no se dan valores específicos de consumo de agua, aunque la Universidad del Estado de Kansas estima “2.85 galones de agua por galón de etanol, producido asumiendo cero descarga de líquidos, práctica habitual en la industria” (Pfromm, P.H., 2008). Por lo tanto se asume un consumo de agua de 15.39kg/kg etanol. Para modelar el proceso bioetanol-acetona usamos la patente americana numero US 21011/0015445 publicada el 20 de Enero de 2011 y registrada por Masuda y coautores, en la que presentan una técnica para producir acetona con alto rendimiento desde el alcohol hidratado derivado de la biomasa, sin requerir una gran cantidad de energía. La reacción ocurre al menos a 400°C en presencia de un catalizadores Zr-Fe (Masuda et al, 2011). El valor del agua consumida en el proceso fue calculado mediante balances de masa, usando la composición de la solución y el ratio de etanol recuperado. El consumo energético se obtuvo calculando la energía térmica necesaria para llevar la solución al punto de operación asumiendo que no se recupera calor residual, finalmente estimando un valor de 6.21 MJ de calor. Debido al rendimiento del proceso, una cantidad sobrante de 0.43 kg/kg acetona es producida, de las cuales 0.142kg es CO₂ y 0.286kg es etanol. Etanol no es reciclado y es utilizado para proveer energía en planta.

La hemicelulosa es utilizada como fuente de carbonos para la producción de Ácido PoliHidroxiButírico (Ramsay et al, 1995; Lopes et al, 2009). Dicha producción incluye la adición de nutrientes en el medio que actúa como semilla (organismos, fuente de carbonos, agua, nutrientes y sales) y en el medio fermentativo (fuente de carbonos, agua, nutrientes y sales) además de enzimas en una serie de esterilizaciones por vapor, reactores de fermentación, centrifugadores y otros procesos como secado por spray y tratamiento de aguas (Harding et al, 2007). Respecto a la producción de enzimas, se utilizó un análisis de ciclo de vida llevado a cabo por la empresa danesa Novozymes (Nielsen, P.H. et al, 2006). El consumo de energía es 14.8 MJ de calor y 3.94 MJ eléctricos por kg de PHB. Más datos específicos del proceso sobre entradas, y emisiones directas se pueden encontrar en el informe completo.

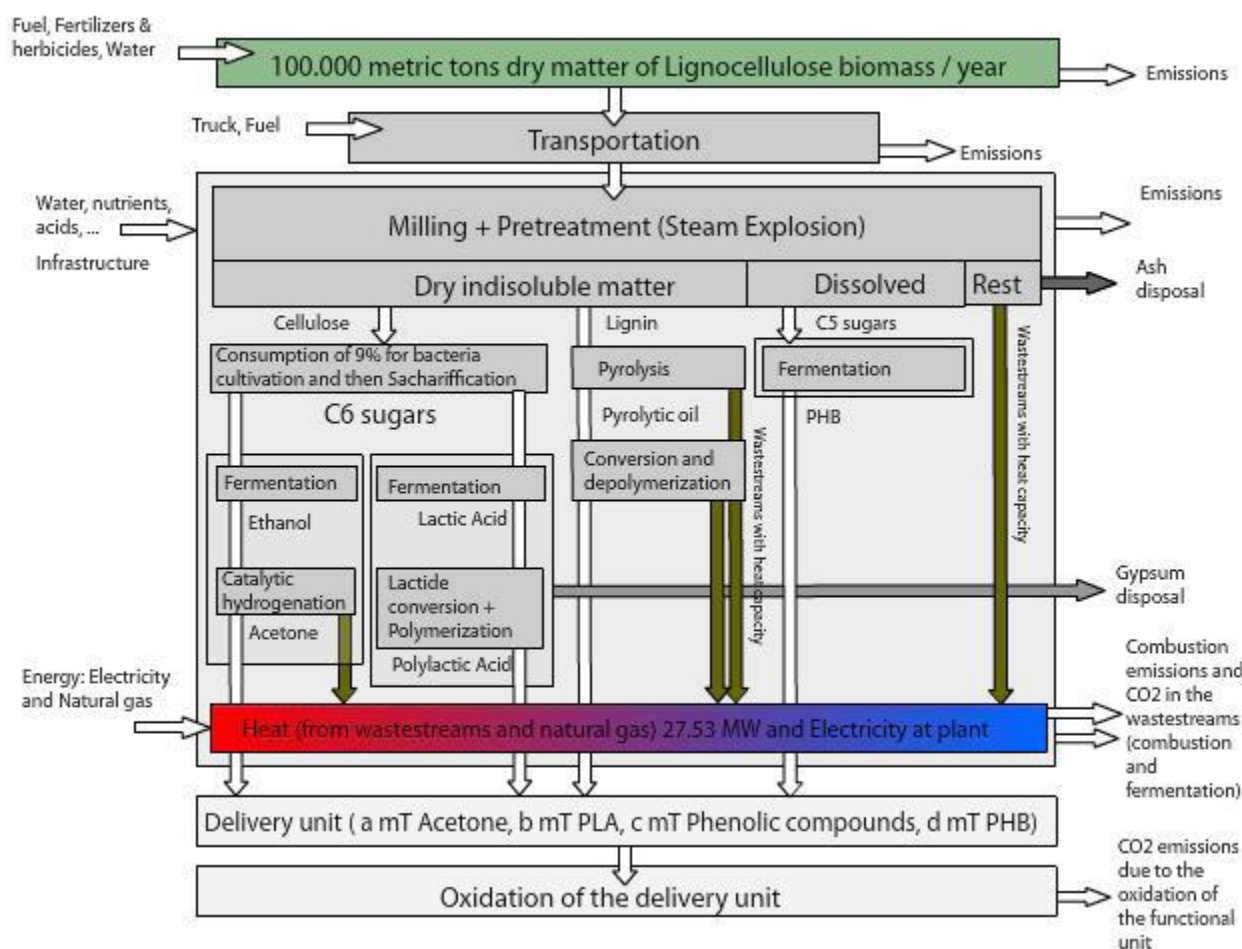


Figura 2: Esquema detallado de los flujos para ambos casos de la biomasa

Los valores del consumo energético aglomerado para la producción de Ácido Poliláctico desde la glucosa se toman de un caso comercial (Vink et al, 2003), necesidades que dividimos en un 85 por ciento energía térmica y un 15 por ciento energía eléctrica siguiendo otros estudios (Dornburg et al, 2006; Groot and Borén, 2010; Gruber and O'Brien, 2002). Finalmente un consumo energético de 12.66 MJ de calor y 2.23 MJ eléctricos por kg de ácido láctico y 10.88 MJ de calor y 1.92 MJ eléctricos por kg de Ácido Poliláctico son estimados. Flujos residuales y consumos energéticos relacionados con otras actividades no son tenidos en cuenta. El consumo de agua es estimado en 30 kg por kg de Ácido PolyLáctico. 1 kg de yeso seco es generado por kg de PLA (Dornburg et al, 2006), el cual es mandado a un vertedero de residuos urbanos. El mix eléctrico español es tenido en cuenta, del cual se hizo uso del informe anual de Red Eléctrica Española (REE, Annual Report 2009).

El horizonte de operación y de capital tomado son 30 años y el volumen de producción anual basado en 100000 toneladas métricas de biomasa seca, lo cual se aplica para calcular el impacto del capital para cada uno de los subprocesos.

La energía total contenida en los residuos de los procesos fue calculado teniendo en cuenta que la ceniza y el yeso son residuos puros y las bacterias y el CO₂ no tienen valor calorífico. Los residuos del pretratamiento, a excepción de la ceniza filtrada, se consideran que tienen el mismo poder calorífico que la biomasa. El resto de la pirólisis está formado por un 80 por ciento de carbón vegetal (31.8MJ/kg) y un 20 por ciento de gas (9.2MJ/kg), lo cual equivale a 27.28 MJ/kg y se tiene para el aceite pirolítico un poder calorífico de 22.5 MJ/kg (Pakdel et al, 1992). 27.3 MJ/kg Etanol del proceso de la acetona. Del balance de energía podemos obtener una energía disponible en estos residuos de 7.77 MJ/kg de biomasa (álamo) seca de entrada y 4.92 MJ/kg de biomasa (Eucalipto) seca de entrada. Por otro lado, nuestro proceso requiere 7.24MJ de calor y 1.1 MJ eléctricos por kg de biomasa seca de entrada en el caso del Álamo y 7.93 MJ de calor y 1.26MJ eléctricos en el caso del Eucalipto.

Esto implica que para el caso del Álamo teóricamente podríamos satisfacer la demanda energética en planta, pero necesitaríamos alcanzar un rendimiento de conversión del 93%, y hemos modelado nuestro quemador (para carbón vegetal y aceite pirolítico) con una eficiencia energética del 85 por ciento (Biomass

Technology Group, The Netherlands). En el caso del eucalipto no podemos ni cubrir esta demanda debido a su menos contenido en lignina. La electricidad es suministrada por el mix eléctrico español mientras que nuestras necesidades de calor vendrán suministradas por dos fuentes

- Calor de los residuos (Autosuficiencia)
- Gas natural desde la red. (EcoInvent database) Deberemos integrar nuestro sistema en la red de gas natural para cubrir nuestras necesidades energéticas.

Nuestro sistema opera 100000 toneladas/año, durante 8000 horas/año, dándonos un flujo de entrada de 12500 kg/hora. Tenemos que diseñar nuestro quemador para el caso límite (Eucalipto), que necesita 7.93MJ de calor/kg biomasa seca. Multiplicando el flujo de entrada tenemos 9115 MJ/hora o 27.53 MW. Componentes del quemador para pirólisis serían: 1 componente / (energía útil total a lo largo de toda la vida útil) por unidad de energía útil. Un factor de escala de 0.7 es aplicado por el alto volumen de producción.

Valores de emisión por MJ para el calor de los residuos toman como referencia el estudio sobre cogeneración realizado en la Universidad NTNU (Guest, 2010). Emisiones de metano presentaron una contribución muy pequeña al efecto invernadero global (a pesar de su mayor factor de caracterización) y no será considerado una vez que queremos ser consistentes con el ciclo del carbono, aunque se hace una excepción con el monóxido de carbono ya que presenta un impacto potencial en otras categorías como toxicidad humana.

Todas las suposiciones y valores de entradas, salidas y consumos energéticos son metódicamente explicados y justificados en el informe completo.

3.1.2 Petroquímicos

La producción de petroquímicos en España comienza con la extracción de crudo y gas en el norte de África, principalmente Argelia. Luego se transporta por oleoducto/gasoducto y cargueros a Huelva, en el sur de España, donde están localizadas las plantas de CEPSA, S.A. Cuando el crudo llega a la refinería se calienta en la torre de destilación y se craquea en diferentes cadenas de hidrocarburos. De la nafta pesada podemos extraer compuestos aromáticos, los llamados BTX (Benceno, Tolueno and Xileno) que contienen normalmente entre siete y ocho moléculas de carbono. La fase gaseosa de la torre de destilación provee de gas etano y propano, de los cuales podemos obtener etileno (mediante procesos como

craqueo, vaporización de los hidrocarburos de la nafta o desde gas natural licuado) y propileno (por deshidrogenación del propano) respectivamente. La planta petroquímica de Palos de la Frontera está localizada a sólo 3km de la refinería de La Rábida, y conectada a ella mediante tubería directa. El proceso cumeno-fenol o proceso Hock es un proceso industrial para obtener fenoles y acetona de benceno y propileno. El cumeno es previamente convertido en peróxido de cumeno antes de reaccionar en fenol y acetona (Weber and Weber, 2010). Usamos datos del caso “The Polimeri Europa Cumene-Phenol Processes” (Meyers et al, 2005). Las dos plantas de producción de polietileno y polipropileno se considera podrían estar localizadas en la misma planta petroquímica de Palos de la Frontera. La polimerización de etileno es un proceso ampliamente conocido (University of Washington). De forma similar ocurre con la polimerización del propileno, la cual hace uso de un reactor en el cual el propileno produce polipropileno mediante un proceso catalítico. Los catalizadores usados pertenecen a la familia Ziegler-Natta, normalmente basados en Titanio (TiCl_4) y Magnesio (MgCl_2), que son activados con un cocatalizador especial como $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)$. La preparación de Tetracloruro de Titanio desde Óxidos de Titanio (TiCl_4) se obtiene pasando cloro por una mezcla de coca y dióxido de titanio a 800°C . La fuente primaria de dióxido de titanio es ilmenita, que puede contener hasta 42% del compuesto en masa. Estos catalizadores se obtendrían de la planta petroquímica de BASF en Tarragona, donde el transporte se incluye en el inventario del ciclo de vida.

También los datos recopilados incluyen pequeñas cantidades de otras sustancias como drenaje ácido de mina, sólidos y terrenos contaminados. Esto se modeló como un proceso de lodos de refinería que se dirigen a vertedero controlado de residuos. Otros residuos inertes, como lodo de efluentes, lodo de agua sin tratar, metales inservibles y diversa materia clasificable como residuos sólidos y residuos sólidos urbanos fueron así mismo incluidos en el estudio.

Todas las suposiciones y valores de entradas, salidas y consumos energéticos son metódicamente explicados y justificados en el informe completo.

3.2 Ciclo del carbono para la biomasa

Una vez que el periodo de rotación ha sido definido para obtener en indicador de Cambio Climático Global, utilizando el factor FIRF para 100 años (Cherubini et al, 2011) obtenemos un valor de 0.08. Por 1 kg de biomasa seca, que es nuestro punto de partida, suponemos 0.494 kg de carbono. Todo este carbono se quema o se oxida en el horizonte de un año desde la recogida de la. La

oxidación de este carbono sigue la siguiente fórmula: $1\text{ C} + \text{O}_2 = 1\text{ CO}_2$. Peso molecular del Carbono (C) = 12 gr/mol. Peso molecular del Oxígeno (O_2) = $2 \cdot 16$ gr/mol = 32 gr/mol. Peso molecular del Dióxido de Carbono (CO_2) = 12 gr/mol + $2 \cdot 16$ gr/mol = 44 gr/mol. $0.494\text{ (kg C)} \cdot (44\text{ gr/mol}) / 12\text{ (gr/mol)} = 1.81\text{ kg CO}_2$ por kg biomasa seca. Debido al retraso en la absorción por el crecimiento de la biomasa de acuerdo a GWPbio: 1.81 kg CO_2 por kg de biomasa seca $\cdot 0.08\text{ kg CO}_2\text{eq/kg CO}_2 = \underline{\underline{0.145\text{ kgCO}_2\text{eq por kg biomasa seca es el efecto resultante para todo el ciclo de vida.}}}$

Las características de los productos derivados de esta biomasa se describen a continuación (Nombre, fórmula, peso molecular, contenido de carbonos, kg producido por kg biomasa lignocelulosa seca de entrada y contribución del elemento al kgCO_2eq total):

- PLA ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) (90g/mol) (0.4 kgC/kg) (0.0761 kg) (0.0089 kgCO_2eq)
- PHA ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) (104 gr/mol) (0.4615 kgC/kg) (0.742 kg) (0.01 kgCO_2eq)
- Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (58 gr/mol) (0.62 kgC/kg) (0.566 kg) (0.01 kgCO_2eq)
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) (94 gr/mol) (0.63 kgC/kg) (0.322 kg) (0.0059 kgCO_2eq)
- Resto (0.5) (0.76) (0.1096 kgCO_2eq)

Por kg de residuos (sin tener en cuenta el cultivo de bacterias, en torno al 5% global) el valor es 0.15521 kgCO_2eq , y por MJ de residuo valorizado energéticamente y quemado (aunque parte de este CO_2 procede de la fermentación) es 0.0166. Se procedió análogamente con el caso de Eucalipto.

3.3 Ciclo del carbono en el escenario petroquímico

Asumiendo 0.84 kg de C por kg de crudo, 0.82 kg de C por kg de VGO (Gas de vacío) and 0.8571 kg de C por kg de gas etano (Multineer refining characteristic brochure). En nuestro caso el gas de vacío o residuo atmosférico se supone equivalente al gas natural. Todo este carbono se quema o se oxida en el horizonte de un año desde la extracción del crudo y el gas. La oxidación de este carbono sigue la siguiente fórmula: $1\text{ C} + \text{O}_2 = 1\text{ CO}_2$. Peso molecular del Carbono (C) = 12 gr/mol. Peso molecular del Carbono del Oxígeno (O_2) = $2 \cdot 16$ gr/mol = 32 gr/mol. Peso molecular del Dióxido de Carbono (CO_2) = 12 gr/mol + $2 \cdot 16$ gr/mol = 44 gr/mol.

Para cada uno de los componentes de los recursos fósiles tenemos una contribución a lo largo del ciclo de vida de:

- Crudo: $0.84\text{ kg C} \cdot 44\text{ gr/mol} / 12\text{ gr/mol} = \mathbf{3.08\text{ kg CO}_2\text{ por kg crudo.}}$ $2.31\text{ kg of crudo} \cdot 3.08\text{ kg CO}_2\text{ por kg crudo} = \mathbf{7.24\text{ kg CO}_2\text{eq}}$
- Gas de vacío: $0.82\text{ kg C} \cdot 44\text{ gr/mol} / 12\text{ gr/mol} = \mathbf{3.00\text{ kg CO}_2\text{ por kg gas de vacío.}}$ $0.612\text{ kg of gas de vacío} \cdot 3.00\text{ kg CO}_2\text{ per kg gas de vacío} = \mathbf{1.84\text{ kg CO}_2\text{ eq}}$
- Gas etano: $0.857\text{ kg C} \cdot 44\text{ gr/mol} / 12\text{ gr/mol} = \mathbf{3.14\text{ kg CO}_2\text{ por kg gas etano.}}$ $1.11\text{ kg gas etano} \cdot 3.14\text{ kg CO}_2\text{ por kg VGO} = \mathbf{3.48\text{ kgCO}_2\text{eq}}$

Total = 12.58kgCO₂eq

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Etapas del ciclo de vida

Los resultados a través de las distintas fases del ciclo de vida indican que el pretratamiento es un proceso crítico en la producción de químicos a partir de la biomasa dado que trabaja con toda la biomasa seca en la entrada. Análisis de las interrelaciones existentes en los procesos desvelan que estos impactos están muy ligados al volumen de producción asumido, especialmente la construcción, mantenimiento y demolición de la planta. Cultivo, operaciones forestales y transporte muestran una contribución moderada a la mayoría de impactos excepto en los indicadores de ocupación de tierras de agricultura y eutrofización. Los fenoles no están presentes en el gráfico puesto que fueron modelados en base a su consumo energético, el cual es representado aparte.

La electricidad necesaria es un importante contribuidor en diversos tipos de impacto, especialmente teniendo en cuenta que se trata de un consumo reducido comparado con las necesidades de calor. Los efectos de la importación de gas natural y su posterior quema para cubrir el resto de energía calorífica no son muy significativos en el caso del álamo pero sí lo son en el caso del eucalipto en términos de agotamiento de recursos fósiles y disminución de la capa de ozono. La recogida de las cenizas filtradas y su almacenamiento en vertedero controlado tienen un tremendo impacto en la eutrofización de fuentes de agua marina y agua dulce, mientras que los residuos de yeso de la producción de Ácido PoliLáctico, al ser tratados en vertedero controlado, contribuyen significativamente a la formación de materia particulada y acidificación. La producción de fenoles no está presente ya que sus impactos están asociados a su consumo de energía.

Para el indicador de Cambio Climático podemos observar que el contenido de carbono en la biomasa (CO_2 de la combustión y CO_2 de la oxidación tras el uso) solo contribuye en un 20 por ciento de todo el CO_2eq global a lo largo de todo el proceso (16.84% por combustión and 5.4% por oxidación tras el uso), donde la contribución de CO_2 por el calor de los residuos (30.2%) es principalmente debida al monóxido de nitrógeno. Este 20% puede cambiar substancialmente debido al factor GWPbio aplicado, asumiendo otro factor de rotación, por ejemplo, cercano a un año. Entonces se reducirían los impactos de gases de efecto invernadero debido al retardo en la asimilación a prácticamente cero.

Al indicador de la eco toxicidad en aguas dulces contribuyen el vertido de relaves sulfurosos durante la demolición del edificio (31.99%), desmantelamiento de

la planta de pulpa y papel (14.81%) y vertido de lignito/carbón de minería tras la extracción de carbón (13.53%/12.91%). Al indicador de eutrofización contribuyen el vertido controlado de ceniza (>70%) en ambos casos de la biomasa. El indicador de la toxicidad humana es un producto del vertido de relaves sulfurosos durante la demolición del edificio (46.24%), combustión de lignito/carbón en el mix eléctrico (13.53%/12.91%), lignito + carbón en el mix eléctrico (10.14% + 9.6%) y vertido controlado de ceniza (9.2%). Un comportamiento similar presenta el indicador de eco toxicidad marina. La formación de materia particulada como indicador es formado por la suma del impacto del (28%), la producción de dióxido de azufre para el pretratamiento (17%), calor de los residuos (8.12%) y la quema de carbón en el mix eléctrico (8.09%).

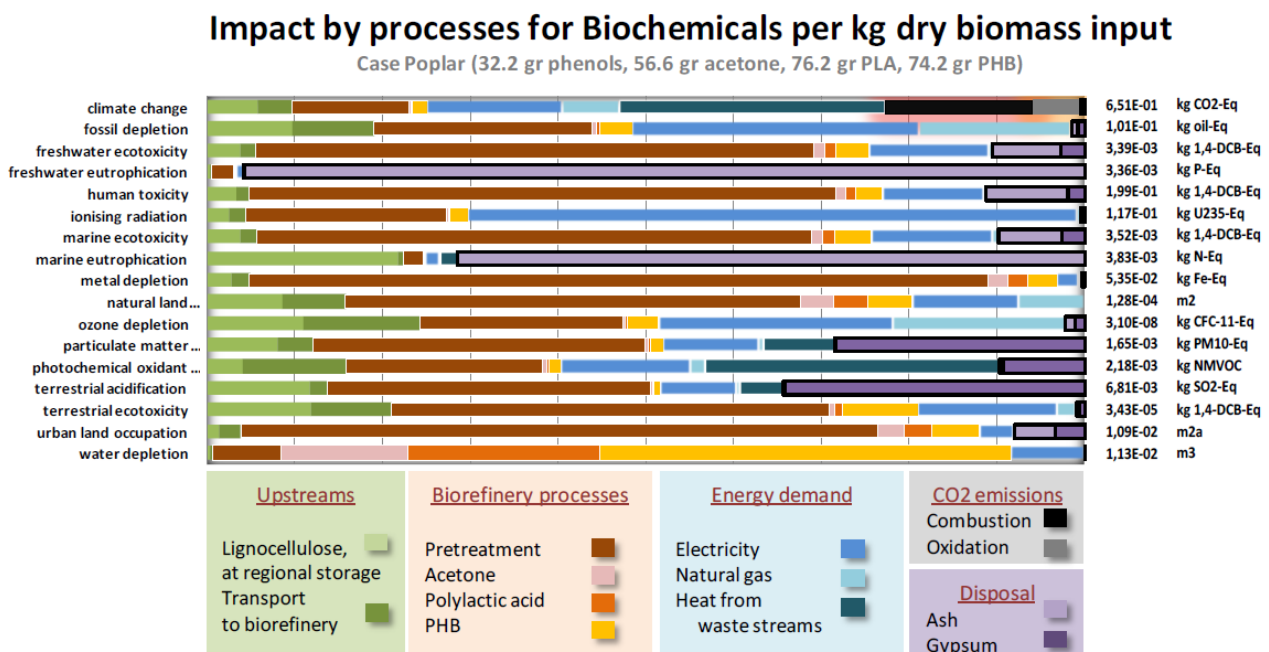


Figura 3: Impactos de la unidad funcional para los químicos derivados de lignocelulosa (álamo) durante la producción y durante todo el ciclo de vida del carbón.

Mientras tanto, el calor de los residuos y el transporte de madera a la biorefinería son los principales actores en el indicador de formación de componentes oxidantes fotoquímicos con 33.45% y 9.8% respectivamente, seguido de carbón en el mix eléctrico (9.2%). La acidificación del suelo es la suma del vertido controlado de yeso (34%) y la producción de dióxido de azufre (20.7%), siendo el tercero en importancia los fertilizantes con contenido en fósforo y su impacto en el suelo (9.2%). La toxicidad en los suelos como indicador tiene como principal agente la perforación en la extracción de gas (18%), seguido del tratamiento de la madera usada (12.09%). Se puede añadir que la

ocupación urbana se debe principalmente al pretratamiento (63.44%), y los procesos fermentativos (8.5%), siendo el tercer componente los vertederos (2.9%).

En el caso del Eucalipto podemos apreciar que la producción de lignocelulosa tiene mucha más importancia con respecto al ciclo de vida. Esto es debido a los efectos de los fertilizantes, la composición de la lignocelulosa y la irrigación. Lo segundo que podemos observar es un incremento de los impactos en diversas categorías de la combustión de gas natural. Esto es lógico dado que el eucalipto, al tener menor

contenido en lignina, dispone de menor energía disponible en los residuos.

4.2 Resultados principales

Los resultados de la comparación revelan que el sistema basado en la biomasa puede alcanzar reducciones de entre el 37% y 48% en emisiones causantes de efecto invernadero para la unidad estudiada cuando se tiene en cuenta el ciclo completo del carbono. La contribución al cambio climático por parte de los petroquímicos es 21.42 kgCO₂eq (de los cuales 7.62 kgCO₂eq debido a la producción de los químicos), 11.1 kgCO₂eq por parte de los químicos a partir de la biomasa procedentes del Álamo (de los cuales 10 kgCO₂eq debido a la producción de los químicos) y 13.4 kgCO₂eq para el caso del eucalipto (de los cuales 12.8 kgCO₂eq hasta debido a la producción de los químicos). La producción de químicos a partir de la biomasa presenta mayores emisiones de CO₂eq, pero productos, coproductos y residuos en ambos casos se oxidan según nuestra suposición no más tarde de un año después de la extracción de crudo y la recolecta de biomasa, y ésta contribución, generalmente no tenida en cuenta o con dispares escenarios de final de vida, es fundamental para entender los beneficios que la biomasa puede aportar a la mitigación del cambio climático, siempre relacionado con el periodo de rotación de los cultivos.

En la tabla 1 podemos encontrar los resultados para la unidad de estudio en diez diferentes indicadores, distribuidos en cuatro categorías principales.

- Cambio climático y agotamiento de recursos fósiles
- Cuerpos de agua y consumo de agua
- Toxicidad humana y emisiones al aire
- Impactos en el suelo

Tabla 1
Resultados del perfil medioambiental para la unidad de estudio en diez diferentes categorías de impacto.

<i>Categoría de Impacto</i>	<i>Unidad</i>	<i>Petro químicos</i>	<i>Químicos a partir de la biomasa (Álamo)</i>	<i>Bioquímico (Eucalipto)</i>
Cambio climático	kg CO ₂ -Eq	7.62E+00	1.06E+01	1.30E+01
Cambio climático (ciclo del carbono)	kg CO ₂ -Eq	2.14E+01	1.12E+01	1.36E+01
Agotamiento de recursos fósiles	kg oil-Eq	8.21E+00	1.75E+00	3.96E+00
Consumo de agua	m3	2.40E-02	1.63E-01	8.76E-01
Ecotoxicidad en agua dulce	kg 1,4-DCB-Eq	1.92E-01	6.25E-02	9.04E-02
Eutrofización en aguas dulces	kg P-Eq	2.68E-03	6.55E-02	6.62E-02
Toxicidad humana	kg 1,4-DCB-Eq	1.67E+00	3.70E+00	4.33E+00
Formación de materia particulada	kg PM10-Eq	8.13E-03	2.79E-02	2.88E-02
Formación de oxidantes fotoquímicos	kg NMVOC	2.87E-02	3.75E-02	4.61E-02
Acidificación terrestre	kg SO ₂ -Eq	2.50E-02	1.14E-01	1.05E-01
Ecotoxicidad terrestre	kg 1,4-DCB-Eq	3.12E-03	6.22E-04	1.31E-03

La producción de químicos a partir de la biomasa podría reducir el consumo y agotamiento de recursos fósiles entre un 50% y un 80% dado que no utilizamos los recursos fósiles como materia prima, simplemente para proveer de energía cuando no se dispone de la necesaria (especialmente en el caso del eucalipto) y por su contribución en el mix eléctrico español. Otros beneficios posibles son visibles en los indicadores relacionados con la toxicidad en ecosistemas (suelo y agua dulce) pero la producción de químicos a partir de la biomasa también presenta ciertos inconvenientes. La eutrofización de las aguas y la acidificación del suelo son significativamente mayores que sus equivalentes petroquímicos, principalmente debido a las cenizas filtradas y el yeso no comercial que han de ser descargadas en vertedero. El consumo de agua es en parte consecuencia de la irrigación. Pero el cultivo del álamo, del que se ha supuesto nula irrigación, ya presenta un consumo del recurso de 140 litros de agua más que la unidad de estudio en los petroquímicos. Los indicadores de toxicidad humana, formación de materia particulada y oxidantes fotoquímicos también son considerablemente menores en la producción de petroquímicos.

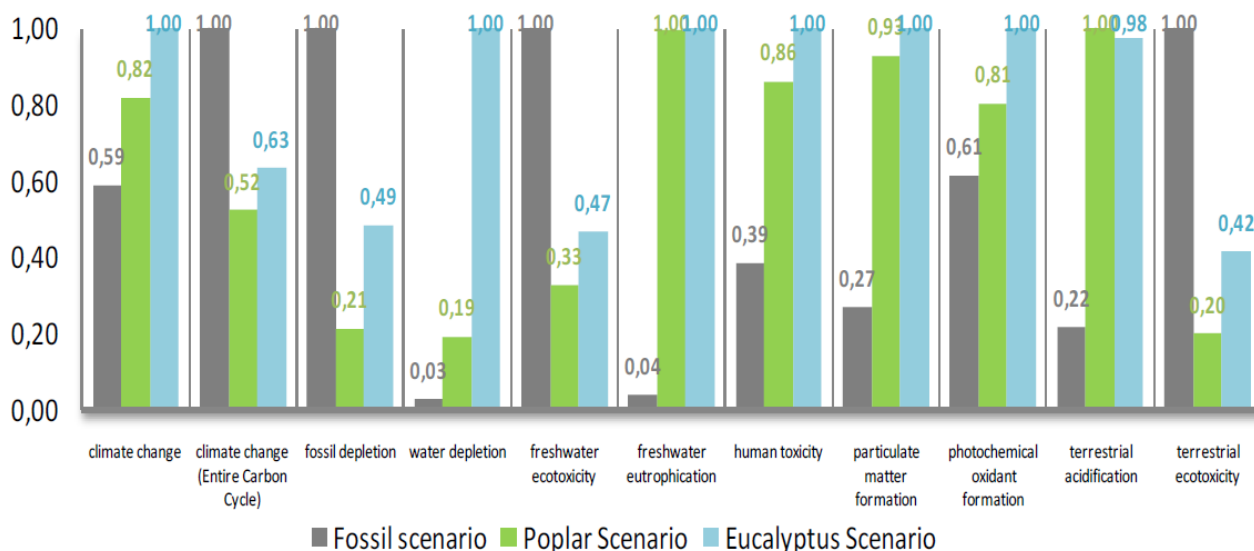


Figura 4: Impactos normalizado en diez relevantes indicadores para los diferentes escenarios

4.3 Evaluación comparativa

Después de desglosar la unidad de estudio en los diferentes componentes se pueden exponer que la producción de fenoles es el proceso más contaminante de todos en todos los escenarios. En cambio, la producción de Ácido Polihidroxibutírico y polietileno parece ser los procesos más respetuosos con el medio ambiente.

4.4 Medidas de mitigación de los impactos en el perfil medioambiental

Para mejorar el perfil medioambiental de la producción de químicos a partir de la biomasa, se propusieron un conjunto de medidas de mitigación de impactos, como incrementar su producción hasta la de la industria del papel hoy en día (desde 100000 toneladas métricas al año hasta 400000 toneladas métricas al año) (Borregaard LCA Report), incrementar la eficiencia energética en un 20 por ciento, produciendo o comprando energía eólica o acortando el periodo de rotación del cultivo (lo cual podría reducir el indicador de cambio climático hasta en un 22%, lo que equivale a una ventaja competitiva respecto a los petroquímico de un 11% adicional, aunque otros inconvenientes medioambientales podrían aparecer y no fueron considerados en este estudio). Estas medidas podrían reducir en al menos un 50 por cierto los impactos medioambientales en 10 de las 16 categorías seleccionadas, incluyendo éstas cambio climático, agotamiento de los recursos fósiles, disminución de la capa de ozono y diversas indicadores de toxicidad potencial (Humana, marina, agua dulce y del suelo).

Reductions of environmental impacts in % for different improvement

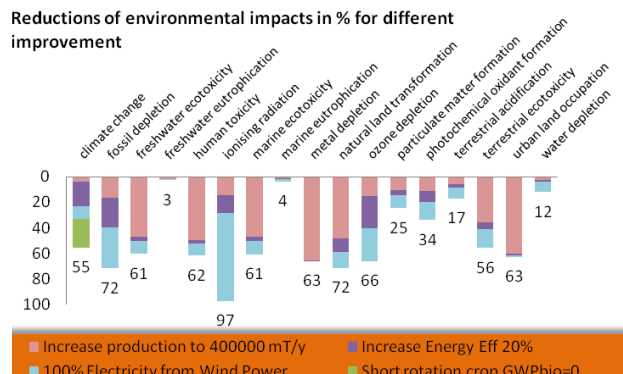


Figura 5: Respuesta de los indicadores de impacto a las diversas medidas de mitigación propuestas para el caso del Álamo: Incremento de la producción, eficiencia energética, uso de energía eólica y acortamiento del periodo de rotación del cultivo

4.5 El CO₂ en detalle

La gestión del CO₂ merece una mención especial no por su importancia en la agenda política actual, sino en nuestro caso por el método utilizado a lo largo de su ciclo de vida. La mayoría del carbono en el escenario petroquímico es retenido en los productos, por lo cual, una vez oxidados, no importan de qué manera, liberarán entonces la mayor cantidad de dióxido de carbono de sus carbonos. En el caso de la biomasa, la mayoría de los carbonos son quemados u oxidados en los procesos productivos, especialmente en la fermentación y la quema de residuos valorizados energéticamente (en torno al 70%) y sólo el resto será oxidado después del uso.

El horizonte de tiempo para el uso y posterior oxidación de los productos en ambos escenarios es un año, como ha sido anteriormente comentado. Usando como referencia un estudio sobre el Ácido PolyLáctico (Groot and Borén,

2010), el lapso de tiempo de las emisiones de CO₂ en la atmósfera seguirían esta hipótesis en el caso de un final de ciclo de vida mediante incineración (<1 mes), digestión anaeróbica (<1 mes) y compostaje (>6 meses), mientras que un vertedero (>10 años) o el reciclaje (2-10 años) no fueron considerados en el estudio.

Por otra parte, algunos de estos plásticos (y evidentemente los carbonos asociados a ellos, podrían ser incinerados generando otros tipos de emisiones que podrían resultar dañinas para personas y ecosistemas y que no fueron estudiadas por ser escenarios con similar efecto para ambos escenarios, mientras que todas las posibles emisiones de los residuos en planta son considerados así como que el compostaje de plásticos basados en la biomasa (PLA y PHB) liberan únicamente agua y CO₂. Aunque esto podría camuflar un mejor

comportamiento de los químicos compuestos por la biomasa estas hipótesis se suponen representativas y oportunas para ambos escenarios en cuestión.

Siguiendo el ciclo del carbono, primero a las diversas capas del océano, y después, a los veinte años completamente secuestrado de nuevo por el cultivo (el periodo de rotación usado fue 20 años, garantizando una gestión forestal sostenible para proveer alto rendimiento a largo plazo y dejar descansar el suelo) El tiempo que dura el ciclo éste CO₂ en la atmósfera contribuye a un efecto invernadero.

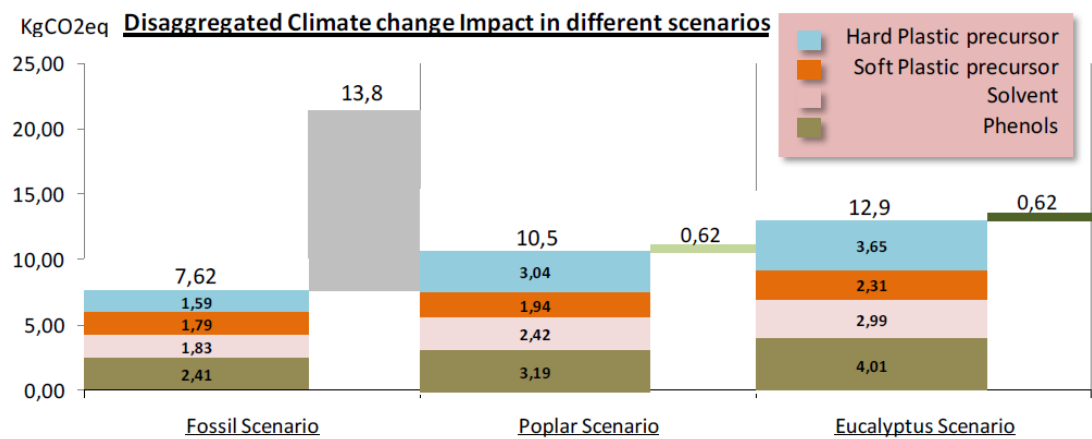


Figura 6: Emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂eq) para cada uno de los componentes de la unidad de estudio hasta el proceso de producción (columna izquierda de cada escenario) y tras su uso y oxidación (columna derecha de cada escenario)

Para garantizar la fiabilidad de nuestro estudio, éste fue comparado con literatura científica para químicos precursores de plásticos de diferente rango.

El estudio de Nature Works sobre Ácido Poliláctico (Vink et al, 2003) fue revisado y desglosado por sus autores en 2010 (Vink et al, 2010). Se estima en él que las emisiones de gases de efecto invernadero de este proceso sean 0.37 kgCO₂eq (11.6%) por la producción de maíz, 0.36 kgCO₂eq Dextrosa, 1.53 kgCO₂eq Ácido láctico y 0.92 kgCO₂eq en la polimerización, y sólo 2 kgCO₂eq / kgPLA contando el secuestro del CO₂ en el cultivo. En nuestro caso, hemos obtenido valores entre 3.04 y 3.65 and kgCO₂ sólo para el proceso de producción (entre el 5 y el 10 por ciento de éstos valores debidos al cultivo y recolecta de la biomasa, lógicamente menores que un cultivo intensivo como es el maíz, cuya contribución al proceso de producción de PLA es del 11.6%).

Las emisiones mínimas de gases de efecto invernadero contrastadas para PHB son 2.34 kgCO₂eq / kg polímero (Groot and Borén, 2010), mientras que para madera de corto periodo de rotación parecen mucho mayores, en torno a 3.5 kgCO₂eq / kg polímero, que para la paja del trigo, en torno a 1.5 kgCO₂eq / kg polímero (Dornburg et al, 2006). Se confirma en nuestro estudio que la producción de polímeros por fermentación de la familia alkanoate presenta menores impactos en cuanto al indicador de cambio climático que la producción de Ácido Poliláctico (Kurdikar, 2001; Gerngross, 1999; Harding et al, 2007), siendo nuestros resultados muy próximos a los estudios científicos precedentes. Otros valores para fenoles y acetona de la biomasa no se encontraron. Aún así, se realizó una comparación con el compuesto fenólico vanillin y bioetanol procedente de la madera en una biorefinería noruega (Borregaards LCA). Los valores del indicador de cambio climático son 1.13 kgCO₂eq / kg vanillin, siendo nuestros valores mucho

mayores (entre 3.19 y 4.01 kgCO₂eq / kg fenoles). Para bioetanol teníamos como referencia 0.335 kgCO₂eq / kg etanol, mientras que nuestro valor para acetona varía entre 2.24 y 2.99 kgCO₂eq / kg acetona. Tales diferencias pueden deberse a los métodos de asignación de impactos, el método utilizado para la gestión del CO₂ o una sobreestimación por nuestra parte de la demanda de calor

y electricidad. Nuestro volumen de producción y rendimientos son bajos, lo cual también podría justificar este hecho, al igual que posibles sinergias entre procesos, como recuperación energética, que no fueron consideradas.

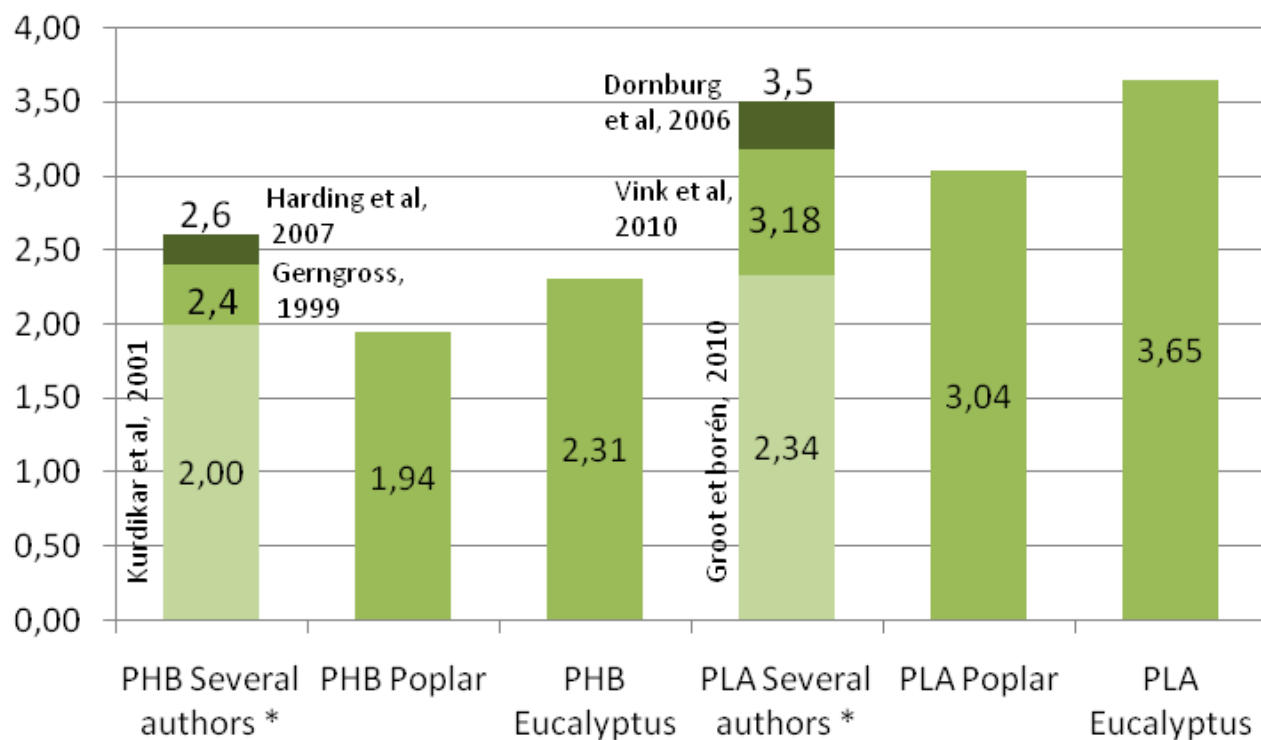


Figura 7: Emisiones de gases de efecto invernadero durante la producción de precursores de plástico por diversos autores.

Nuestro estudio estima que el consumo de energía para bioquímicos a partir de la biomasa se sitúa en torno a 214.14 MJ para la unidad de estudio, 77 por ciento del valor que presenta nuestro estudio para los petroquímicos, 277.07 MJ para la unidad de estudio. Siendo consistente con los valores dados para el Ácido Polyláctico (Vink et al, 2003) donde 54MJ/kg PLA son requeridos para la producción a partir de maíz, y 73.37 MJ/kg son necesarios para la producción de Polipropileno (Plastics in Europe) obtenemos un ratio de 73.5%, el cual resulta similar al nuestro, aunque otros estudio y químicos de la unidad funcional pudieran presentar diferentes valores. Es muy importante recalcar la energía incluida en la materia prima, siendo en torno 45 MJ/kg para el crudo, mucho mayor que para la biomasa, en torno a 20 MJ/kg. Esto implica una importante consecuencia, la producción de químicos a partir de la biomasa requiere más energía durante los procesos productivos.

5 CONCLUSIONES

5.1 Recomendaciones para la investigación, políticas y líderes de la industria

Para la comunidad científica una investigación más detallada de los ciclos del nitrógeno y el fósforo podría ser área de interés dado que diversos autores proponen diferentes factores o puntos de vista sobre el tema. Nuevas tecnologías de combustión de aceite pirólítico y carbón vegetal deben ser investigadas, acompañadas de estudio medioambientales, o al menos, de las emisiones asociadas. Los escenarios de final de vida, aquí no considerados podrían resultar vitales cuando el reciclaje o el vertedero sean prácticas habituales, aunque los plásticos a partir de la biomasa estudiado (PLA, PHB) se oxiden en dióxido de carbón y agua. Un estudio tecno-económico sobre el potencial de la biorefinería expuesta es este estudio podría ser considerado, dado que este modelo podría trabajar con diversos tipos de biomasa lignocelulosa y puede poner prioridad en la producción de uno u otro producto. La

posibilidad de utilizar las instalaciones de producción de energía de los residuos para toda la planta podría resultar interesante.

En cuanto a los procesos industriales, nuevas tecnologías para el pretratamiento podrían reducir los impactos ambientales o incrementar los rendimientos. También, la progresiva sustitución de bacterias por enzimas podría incrementar los niveles de producción y reducir las emisiones de CO₂ durante los procesos productivos, pero no así a lo largo de todo el ciclo de vida. El yeso, como principal residuo de la producción de Ácido Poliláctico, podría ser reciclado o tratado para sustituir yeso obtenido de procesos mineros, lo cual podría resultar interesante también desde el punto de vista medioambiental. Al mismo tiempo, el tratamiento de las cenizas, ahora mandadas a vertedero controlado, debe ser pensado de nuevo puesto que sus impactos ambientales son notorios en términos de eutrofización. La eficiencia de los sistemas debería ser así mismo evaluada, pues potenciales beneficios medioambientales y económicos se derivan de ella. La integración de energías renovables en la producción podría ser evaluada; por ejemplo, el uso de energía eólica para proveer de energía eléctrica en planta (la cual es mucho menos que el consumo de calor), y tubos de concentración solar para la producción de vapor (el cual es altamente demandado en diferentes procesos). Este último enfoque podría ser válido en el marco español, donde esta tesis se localiza. En términos de inversión, ésta no debería ser tímida, pues alcanzado el nivel productivo de las actuales plantas de pulpa y papel (o reconversión de las mismas) podrían reducirse substancialmente mucho de los impactos medioambientales por kilogramo de químicos derivados de la biomasa.

Los órganos ejecutivo y legislativo de los cuerpos gubernamentales no pueden negar que el concepto de biorefinería (bioenergía, biocombustibles, materiales y químicos a partir de la biomasa) es una de las anclas de la nueva economía “verde”, y que la lignocelulosa debe ser uno de sus recursos más preciados. Pero sus implicaciones se intrincan con factores sociales, medioambientales y económicos, que deben ser entendidos. Alcanzar un mejor perfil medioambiental lo antes posible mientras que se incentiva el atractivo del sector debe de ser una de las prioridades políticas. A la luz de esto, subvencionar el sector quizás no sea la más recomendable de las acciones, mientras que el apoyo a la investigación, el premio a las mejores prácticas medioambientales, a la innovación y nuevas tecnologías, la promoción de nuevas empresas y la

regulación de la gestión de residuos podrían resumirse como posibles líneas de actuación políticas en este momento.

Último, que no menos importante, debemos resaltar el papel de la gestión forestal. Reducción de la aplicación de fertilizantes, adecuados periodos de cultivo y eficiencia en la recolección deben ser alcanzados para una sostenibilidad a largo plazo de la biomasa compuesta por lignocelulosa. Los gobiernos tienden a sustraer prioridad de los sectores de la agricultura y silvicultura, pero incluirlos en la agenda política podría traer potenciales beneficios desde el punto de vista de la sostenibilidad medioambiental.

5.2 Colofón

El perfil medioambiental de los químicos derivados de lignocelulosa podría contribuir a la mitigación del cambio climático, independencia de recursos fósiles y disminución de la toxicidad potencial en ecosistemas comparado con los actuales petroquímicos. Disminuciones en irrigación y uso de fertilizantes, nuevas soluciones para el tratamiento y reciclado de residuos como cenizas y yeso, incremento de los rendimientos y del nivel de producción, eficiencia energética y el uso de energías renovables, podrían llevar la producción de químicos a partir de la biomasa a un punto donde sean radicalmente mejores desde el punto de vista ambiental si todos los agentes implicados (Agricultura e Industria, Instituciones de investigación, responsables políticos y consumidores finales) aceptan su parte de la responsabilidad.

Agradecimientos

Al autor le gustaría agradecer el esfuerzo y consideración de sus supervisores en esta Anders Hammer Strømman y Francesco Cherubini. También, a CEPSA, S.A por la colaboración en el inventario del ciclo de vida de los petroquímicos.

Referencias

Scientific Articles/Patents

- Anon. (2003). Agricultural Phosphorus and Eutrophication Second Edition Agricultural Phosphorus and Eutrophication Second Edition. *Environmental Protection*, (September).
- Brehmer, B., Boom, R. M., & Sanders, J. (2009). Maximum fossil fuel feedstock replacement potential of petrochemicals via biorefineries. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(9), 1103-1119. doi: 10.1016/j.cherd.2009.07.010.
- Butnar, I., Rodrigo, J., Gasol, C. M., & Castells, F. (2010). Life-cycle assessment of electricity from biomass: Case studies of two biocrops in Spain. *Biomass and Bioenergy*, 34(12), 1780-1788. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biombioe.2010.07.013.
- Cherubini, F., & Strømman, A. H. (2011). Life cycle assessment of bioenergy systems: State of the art and future challenges. *Bioresour technology*, 102(2), 437-51. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.010.
- Cherubini, F. and A. H. Strømman (2010). "Production of Biofuels and Biochemicals from Lignocellulosic Biomass: Estimation of Maximum Theoretical Yields and Efficiencies Using Matrix Algebra." *Energy & Fuels* 24(4): 2657-2666.
- Cherubini, F. & Jungmeier, G., (2009). LCA of a biorefinery concept producing bioethanol, bioenergy, and chemicals from switchgrass. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(1), pp.53-66. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11367-009-0124-2>.
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412-1421. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.enconman.2010.01.015.
- Cherubini, F., & Ulgiati, S. (2010). Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study. *Applied Energy*, 87(1), 47-57. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.08.024.
- Cherubini, F. et al. (2011). CO2 emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming. *GCB Bioenergy*, p.no-no. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1757-1707.2011.01102.x> [Accessed March 26, 2011].
- Costa Sousa, L. da, Chundawat, S. P. S., Balan, V., & Dale, B. E. (2009). "Cradle-to-grave" assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies. *Current opinion in biotechnology*, 20(3), 339-47. doi: 10.1016/j.copbio.2009.05.003.
- Curran, M. A. (2007). "Co-product and input allocation approaches for creating life cycle inventory data: A literature review." *International Journal of Life Cycle Assessment* 12: 65-78.
- Delucchi MA, Lipman T (2003) A Lifecycle Emissions Model (LEM): lifecycle emissions from transportation fuels, motor vehicles, transportation modes, electricity use, heating and cooking fuels, and materials. Appendix C: emissions related to cultivation and fertilizer use. Institute of Transportation Studies, University of California, Davis, CA, USA
- Demirbas, A. (2010). "Biorefinery Technologies for Biomass Upgrading." *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 32(16): 1547-1558.
- Dornburg, V., Faaij, a, Patel, M., & Turkenburg, W. (2006). Economics and GHG emission reduction of a PLA bio-refinery system—Combining bottom-up analysis with price elasticity effects. *Resources, Conservation and Recycling*, 46(4), 377-409. doi: 10.1016/j.resconrec.2005.08.006.
- Effendi, a, Gerhauser, H., & Bridgwater, a V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(8), 2092-2116. doi: 10.1016/j.rser.2007.04.008.
- Eggeman, T., & Elander, R. T. (2005). Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresour technology*, 96(18), 2019-25. doi: 10.1016/j.biortech.2005.01.017.
- Ekerdt, J. G., Jia, S., Cox, B. J., Guo, X., & Zhang, Z. C., (2010). Decomposition of a phenolic lignin model compound over organic N-bases in an ionic liquid. *Holzforschung*, 64(5), 577-580. doi: 10.1515/HF.2010.075.
- Fan, J. et al. (2011). Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil. *Renewable Energy*, 36(2), pp.632-641. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148110003186> [Accessed January 12, 2011].
- Finkbeiner, M., Hoffmann, R., Ruhland, K., Liebhart, D., & Stark, B. (2006). Life Cycle Management (Subject Editor : Gerald Rebitzer) Application of Life Cycle Assessment for the Environmental Certificate of the Mercedes-Benz S-Class. *International Journal*, 11(4), 240 - 246.
- FitzPatrick et al. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic

- materials for the production of value added products.
- Gayubo, a G. et al., (2010). Pyrolytic lignin removal for the valorization of biomass pyrolysis crude bio-oil by catalytic transformation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(1), pp.132-144. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.2289>
- Gerngross, T.U. (1999). Can biotechnology move us towards a sustainable society? *Nat. Biotechnol.* 17, 541–544.
- Gonzalez-Garcia, S. et al. (2009). Evaluation of forest operations in Spanish eucalypt plantations under a life cycle assessment perspective. *Scandinavian Journal of Forest Research*, 24(2), pp.160-172. Available at: <http://www.informaworld.com/openurl?genre=article&doi=10.1080/02827580902773462&magic=crossrefID404A21C5BB053405B1A640AFFD44AE3>
- González-García, S. et al. (2009). Environmental impact assessment of total chlorine free pulp from Eucalyptus globulus in Spain. *Journal of Cleaner Production*, 17(11), pp.1010-1016. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652609000584>
- González-García, S. et al. (2009). Environmental impacts of forest production and supply of pulpwood: Spanish and Swedish case studies. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 14(4), pp.340-353. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11367-009-0089-1>
- González-García, S., Feijoo, G., Heathcote, C., Kandelbauer, A., & Moreira, M. T. (2010). Environmental assessment of green hardboard production coupled with a laccase activated system. *Journal of Cleaner Production*, 19(5), 445-453. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.jclepro.2010.10.016.
- Groot, W. J., & Borén, T. (2010). Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(9), 970-984. doi: 10.1007/s11367-010-0225-y.
- Gruber P,O'Brien M. (2002). Polylactides "NatureWorks TM PLA. In: Doi Y,Steinbu"chel A,editors. Biopolymers in 10 volumes,volume 4,polyesters III applications and commercial products. Weinheim: Wiley-VCH; 2002 [ISBN 3-527- 30225-5]. p. 235–49
- Hamelinck, C., G. Hooijdonk, et al. (2005). "Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term." *Biomass and Bioenergy* 28(4): 384-410.
- Hamelinck et al. (2004) Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimization, and development potential. (2004). *Energy* 29 (2004) 1743-1771].
- Harding, K. G., Dennis, J. S., Blottnitz, H. von, & Harrison, S. T. L. (2007). Environmental analysis of plastic production processes: comparing petroleum-based polypropylene and polyethylene with biologically-based poly-beta-hydroxybutyric acid using life cycle analysis. *Journal of biotechnology*, 130(1), 57-66. doi: 10.1016/j.jbiotec.2007.02.012.
- Haveren, J. v., E. L. Scott, et al. (2008). "Bulk chemicals from biomass". *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2(1): 41-57.
- Heijungs, R. & Guinée, J.B., 2007. Allocation and "what-if" scenarios in life cycle assessment of waste management systems. *Waste management (New York, N.Y.)*, 27(8), pp.997-1005. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17408944>
- Hertwich, E.G. (2005) *Life Cycle Approaches of sustainable consumption: A critical review.* *Environ Sci Technol.* 2005 Jul 1;39(13):4673-84.
- Huey, C.S. (2006). Polyhydroxybutyrate (PHB) production from cafeteria wastes under anoxic and aerobic conditions in sequencing batch reactor. <http://www.efka.utm.my/thesis/IMAGES/3PSM/2006/4JKAS/PARTS1/chiangsheauhu eyaa010073d06ttt.pdf>
- Karačić, A. (2005). Production and Ecological Aspects of Short Rotation Poplars in Sweden. *Ecology*.
- Knutsen et Davis (2004). Cellulase retention and sugar removal by membrane ultrafiltration during lignocellulosic biomass hydrolysis. *Applied biochemistry and biotechnology* [0273-2289] yr:2004 vol:114 iss:1 pg:585 -599.
- Kurdikar, D., Paster, M., Gruys, K.J., Fournet, L., Gerngross, T.U., Slater, S.C., Coulon, R. (2001). Greenhouse gas profile of a plastic derived from a genetically modified plant. *J. Ind. Ecol.* 4 (3), 107–122.
- Lopes, M.S.G., Rocha, R.C.S., Zanotto, S., Gomez, J.G.C. & Silva, L.F.d. (2009). "Screening of bacteria to produce polyhydroxyalkanoates from xylose", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, vol. 25, no. 10, pp. 1751-1756.
- Lynd LR. (1996). Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, environments and policy.

- Annual reviews, Energy and Environment 1996; 21; 403-65)
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, 101(22), 8493-501. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092.
- Marcela, B. et al. (2005). Producción de Poly-β por *Ralstonia eutropha* ATCC 17697. *Universitas Stuttgart*, 10(1), pp.45-54.
- Marshall, A.-L., & Alaimo, P. J. (2010). Useful products from complex starting materials: common chemicals from biomass feedstocks. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 16(17), 4970-80. doi: 10.1002/chem.200903028.
- Masuda, T., Tago, T., Hirokazu, T., & Yanase, T. (2011). Process for producing acetone from bioethanol. US Patent 2011/0015445 A1.
- Miranda, I. (2001). Provenance and site variation of wood density in *Eucalyptus globulus* Labill. at harvest age and its relation to a non-destructive early assessment. *Forest Ecology and Management*, 149(1-3), pp.235-240. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378112700005600>.
- Nielsen, P.H., Oxenbøll, K.M. & Wenzel, H. (2006). Cradle-to-gate environmental assessment of enzyme products produced industrially in denmark by novozymes A/S. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(6), pp.432-438. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1065/lca2006.08.265.1>.
- Olsson, L. (1994). Ethanol Production from lignocellulosic Materials: Fermentation and On-line Analysis. Lisbeth Olsson. University of Lund. 1994.
- Pakdel, H. (1992). Vacuum pyrolysis of lignin derived from steam-exploded wood. *Biomass and Bioenergy*, 3(1), 31-40. doi: 10.1016/0961-9534(92)90017-K.
- Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2011). Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34(1), 29-41. doi: 10.1002/ceat.201000270.
- Persson, T. et al. (2010). Fractionation of process water in thermomechanical pulp mills. *Bioresource technology*, 101(11), pp.3884-92. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20137925>
- Pinto, P.C.R. & Borges, E.A. (2011). Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes. , pp.741-748.
- Pfromm, P.H. (2008). The Minimum Water Consumption of Ethanol Production via Biomass Fermentation. *The Open Chemical Engineering Journal*, 2(1), pp.1-5. Available at: <http://www.bentham-open.org/pages/content.php?TOCENGJ/2008/00000002/00000001/1TOCENGJ.SGM>.
- Ramsay, J.A., Aly Hassan, M.-C., Ramsay, B.A. (1995). Hemicellulose as a potential substrate for production of poly(β-hidroxiakanoates) Ecole Polytechnique de Montreal, Succursale 'centreville', C.P. 6079, Montreal, Que. H3C 3A7, Canada *Canadian Journal of Microbiology* Volume 41, Issue SUPPL. 1, 1995, Pages 262-266
- Rebitzer, G. et al. (2004). Life cycle assessment part 1: framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment international*, 30(5), pp.701-20. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15051246>.
- Sevigne, E. et al. (2011). Water and energy consumption of *Populus* spp. bioenergy systems: A case study in Southern Europe. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), pp.1133-1140. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S136403211000403X>
- Stenberg, K. (1999). Ethanol from softwood. Process Developments based on Steam Pretreatment and SSF. Kersting Stenberg. Lund University. 1999.
- Vink, E. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3), 403-419. doi: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5.
- Vink, E. T. H., Davies, S., & Kolstad, J. J. (2010). The eco-profile for current Ingeo polylactide production. *Industrial Biotechnology*, 6(4).
- Weber, Manfred, & Weber, Markus. (2010). Phenolic Resins: A Century of Progress. (L. Pilato, Ed.), Chapter II 9-24. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/978-3-642-04714-5.
- Wingren, A., Galbe, M., & Zacchi, G. (2008). Energy considerations for a SSF-based softwood ethanol plant. *Bioresource technology*, 99(7), 2121-31. doi: 10.1016/j.biortech.2007.05.058.
- Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manage* 48:87-92
- Zhu, J.Y. & Pan, X.J. (2010). Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. *Bioresource technology*, 101(13), pp.4992-5002. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19969450>.

Research Reports/Other sources

- Gallardo, M. (2010). Lignocellulosic Biorefinery Model: Efficiencies of different approaches for the production of biofuels and biochemicals. Specialization course Report. December 2010. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim – Norway.
- Guest, G., Bright, R. M., Cherubini, F., Michelsen, O., & Strømman, A. H. (2010). Life Cycle Assessment of Bio-fuelled Combined Heat and Power Plants — Centralized vs Decentralized Deployment Strategies Case study Summarized. *Energy*. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim – Norway.
- Michels, J., & Wagemann, K. (2010). The German Lignocellulose Feedstock Biorefinery Project. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(3), 263-267. doi: 10.1002/bbb.216.
<http://doi.wiley.com/10.1002/bbb.216>
- Strømman, A.H. (2008). Methodological Essentials of Life Cycle Assessment. Class notes of the course TEP 4223 Life Cycle Analysis and Eco-Efficiency at Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim – Norway.
- Stromman, A. H. and Solli, C. (2008). "Applying Leontief's price model to estimate missing elements in hybrid life cycle inventories". *Journal of Industrial Ecology* 12(1): 26-33.

Books

- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (377 pages) ISBN:9780123749888
- Kamm, B., Gruber, P. R. and Kamm, M. Eds. (2006), "Biorefineries - Industrial Processes and Products; Status Quo and Future Directions", 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim.
- Meyers et al. (2005). *Handbook of Petrochemicals Production Processes*. McGraw-Hill, NY, p 14.45, 2005.

Data from Companies

- Borregaard** <http://www.borregaard.com/>
Commissioned Report: Life Cycle Assessment of cellulose, ethanol, lignin and vanillin from Borregaard, Sarpsborg. Phase II. Ostfold Research. Applied Research in Environmental Protection and Business and

Regional Development (Modahl, I.S, Brekke, A, Raadal, H.L). 2009.

<http://ostfoldforskning.no/engelsk/publication/life-cycle-assessment-of-cellulose-ethanol-lignin-and-vanillin-from-borregaard-sarpsborg--580.aspx>

CEPSA, S.A. Environmental Declaration ISO 14001:2004 Refinery La Rábida

http://www.cepsa.com/recursos_cepsa/iniciativas/DM/DMRabida/2010/index.htm

Petrochemicals Palos de la Frontera

http://www.cepsa.com/recursos_cepsa/iniciativas/DM/DMPalos/2009/1.htm

Multineer Engineering.

Multineer refining characteristic brochure

Yarn and fibers. Benzene Report 2011

<http://www.yarnsandfibers.com/textile-pricewatch/benzene-price-trends-reports.html>

Reports from Institutions/Governments

Association of Petrochemicals Producers in Europe (APPE)

<http://www.petrochemistry.net/>

Biomass Technology Group, The Netherlands

B.M. Wagener et al. BIO-OIL AS NATURAL GAS SUBSTITUTE IN A 350 MW POWER STATION. B.M. Wagener, J. H. Florijn, E. Gansekoele, R.H. Venderbosch, BTG Biomass Technology Group BV Pantheon 12, 7521 PR Enschede. The Netherlands

<http://www.btgworld.com/uploads/documents/BTG%20Paper%20Bio-oil%20as%20natural%20gas%20substitute.pdf>

EcoInvent BioEnergy and Biomass reports

<http://www.ecoinvent.org/documentation/reports/>

European Bioplastics organization

<http://en.european-bioplastics.org/>

European Union. European Environmental Agency (1997).

Life cycle assessment. A guide to approaches, experiences and information sources. Environmental Issues series. No6. 1997.

European Union. 6th Environment Action Programme. 2002-2012

http://europa.eu/legislation_summaries/agriculture/environment/128027_en.htm

<http://ec.europa.eu/environment/newprg/intro.htm>

European Union. European Topic centre on sustainable consumption and Production

<http://scp.eionet.europa.eu/themes/lca>

European Union Biomass Action Plan. Commission of the European Communities. Brussels, 7.12.2005. COM (2005) 628 final].

International Energy Agency (IEA). World Energy Outlook. Paris: International Energy Agency 2007

International Energy Agency (IEA). Task 42 about biorefineries.

Sonnenberg, A., Baars, J., & Hendrickx, P. (n.d.). *Breeding Challenges in the Button Mushroom IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery*.

International Energy Agency (IEA) and Organization for Economic Co-operation and Development (OECD).

Chemical and petrochemical sector. Potential of Best practice Technology. Saygin et al. OECD/IEA. 2009.

IPCC. (2006) Guidelines for national greenhouse gas inventories.

Volume 4: Agriculture, forestry and other land use

International Organization for Standardization. ISO 14000 series

http://www.iso.org/iso/catalogue/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=31807

Kyoto Protocol. (1997)

<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html>

United Nations Millenium Goals Report 2005-2010
<http://www.un.org/millenniumgoals/environment.shtml>

United Nations Environmental Programme (UNEP).
Green Economy Report: *Towards a Green Economy. Pathways to sustainable and poverty eradication (a synthesis for policy makers)*.

http://www.unep.org/greenconomy/Portals/88/documents/ger/GER_synthesis_en.pdf

University of Washington

http://faculty.washington.edu/finlayso/Polyeth/Group_B/themer.html

Spanish Electric Network (REE: Red Electrica Española)

<https://demanda.ree.es/demandaEng.html>
http://www.ree.es/sistema_electrico/pdf/infosis/Inf_Sis_Elec_REE_2009_ElSectorElectrico.pdf

US Department of Energy [PNNL/NREL] 2004

Top Volume Added Chemicals from biomass. I-Results of Screening for potential candidates from sugars and synthesis gas.

Plastics in Europe

<http://www.plasticseurope.org/plastics-sustainability/life-cycle-thinking.aspx>

Reports from Consultancy Companies

SRI Consulting

<http://www.sriconsulting.com>

GLG Consulting Group

<http://www.glgroup.com/>

Global Industry Analysts, Inc

<http://www.strategyr.com/>

Pré Consultants. ReCiPe MEthod

<http://www.pre.nl/>

Companies mentioned

BioCycle Brazil

<http://www.biocycle.com.br/site.htm>

Nature Works

<http://www.natureworksllc.com/>